

PAT-NO: JP404134815A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 04134815 A
TITLE: SEMICONDUCTOR-MANUFACTURING EQUIPMENT AND
MANUFACTURE OF SEMICONDUCTOR DEVICE AND USING SAME
PUBN-DATE: May 8, 1992

INVENTOR-INFORMATION:

NAME
SHIOZAWA, JUNICHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TOSHIBA CORP	N/A

APPL-NO: JP02255335

APPL-DATE: September 27, 1990

INT-CL (IPC): H01L021/205, H01L027/04 , H01L029/788 , H01L029/792

US-CL-CURRENT: 219/520, 438/796 , 438/FOR.407

ABSTRACT:

PURPOSE: To hold the carbon concentration in a semiconductor film to be formed at 10¹⁷/cm³ and less by maintaining the temperature of the peripheral part of the gasket part of a container of heat resistant materials at 100°C and below through providing a heat-dissipating means in the peripheral part.

CONSTITUTION: In the opening of an external quartz tube 1, the edge part of the quartz tube 1 is in contact with a metal flange 4 and both parts are bonded by a rubber gasket 3 composed of silicon gum or fluoro rubber, etc. The boundary between this edge and the body part of the external quartz tube 1 forms a tapered shape 12. When the taper is provided, the radiation heat from a heater 9 in the quartz tube is not directly hit against the gasket part but released in the space existing midway so that the rubber gasket is not heated

much and the temperature of the gasket does not exceed 100°C. The carbon concentration of polycrystalline silicon film on wafer 5 to be formed in this case is maintained at 1×10^{-17} cm $^{-3}$ or less. A water-cooled pipe 13 is passed through the metal flange 4. The effect of water cooling does not reach that of the quartz tube side.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : **04-134815**

(43) Date of publication of application : **08.05.1992**

(51) Int.Cl. **H01L 21/205
H01L 27/04
H01L 29/788
H01L 29/792**

(21) Application number : **02-255335** (71) Applicant : **TOSHIBA CORP**

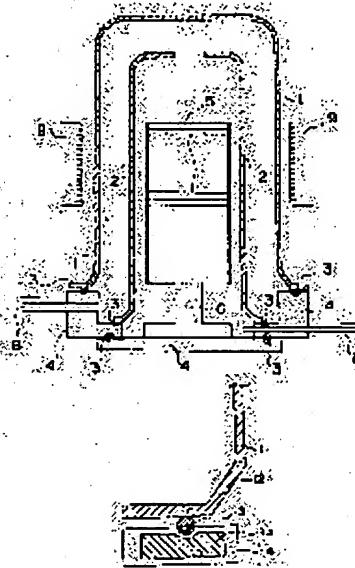
(22) Date of filing : **27.09.1990** (72) Inventor : **SHIOZAWA JUNICHI**

(54) SEMICONDUCTOR-MANUFACTURING EQUIPMENT AND MANUFACTURE OF SEMICONDUCTOR DEVICE AND USING SAME

(57) Abstract:

PURPOSE: To hold the carbon concentration in a semiconductor film to be formed at $10^{17}/\text{cm}^3$ and less by maintaining the temperature of the peripheral part of the gasket part of a container of heat resistant materials at 100°C and below through providing a heat-dissipating means in the peripheral part.

CONSTITUTION: In the opening of an external quartz tube 1, the edge part of the quartz tube 1 is in contact with a metal flange 4 and both parts are bonded by a rubber gasket 3 composed of silicon gum or fluoro rubber, etc. The boundary between this edge and the body part of the external quartz tube 1 forms a tapered shape 12. When the taper is provided, the radiation heat from a heater 9 in the quartz tube is not directly hit against the gasket part but released in the space existing midway so that the rubber gasket is not heated much and the temperature of the gasket does not exceed 100°C . The carbon concentration of polycrystalline silicon film on wafer 5 to be formed in this case is maintained at $1 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ or less. A water-cooled pipe 13 is passed through the metal flange 4. The effect of water cooling does not reach that of the quartz tube side.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨日本国特許庁(JP) ⑩特許出願公開
⑫公開特許公報(A) 平4-134815

⑤Int.Cl.⁵ 識別記号 庁内整理番号 ⑬公開 平成4年(1992)5月8日
H 01 L 21/205 C 7739-4M
27/04 7514-4M
29/788
29/792
7514-4M H 01 L 29/78 371
審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

⑥発明の名称 半導体製造装置およびそれを用いた半導体装置の製造方法

⑦特願 平2-255335
⑧出願 平2(1990)9月27日

⑨発明者 塩澤順一 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合研究所内

⑩出願人 株式会社東芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

⑪代理人 弁理士猪股祥晃 外1名

明細書

1. 発明の名称

半導体製造装置およびそれを用いた半導体装置の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 耐熱性材料の容器内で原料ガスを加熱分解して試料に半導体膜を形成する半導体製造装置において、前記半導体膜堆積中および前記半導体膜が堆積される前記試料を前記半導体製造装置に出し入れする際に前記耐熱性材料の容器と接合するガスケット部の温度が低下するように、前記耐熱性材料の容器のガスケット部周辺部分に放熱手段を設けることを特徴とする半導体製造装置。

(2) 請求項1に記載の半導体製造装置を用いて炭素濃度が $10^{17}/cm^3$ 以下の半導体膜を形成することを特徴とする半導体装置の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(発明の目的)

(産業上の利用分野)

本発明は、減圧状態で半導体膜、とくにシリ

コン薄膜、を形成する半導体製造装置およびそれを用いた半導体装置の製造方法に関するものである。

(従来の技術)

LSIなどの半導体装置の高集積化、特にMOSLSIにとって多結晶シリコン電極配線技術は不可欠のものである。その特徴は、高温工程に耐え得ること、酸化工程により絶縁膜(SiO_2)を自己表面に生ずること、酸洗浄を行うことができ、清浄度そして純度の良い導電膜が持られることに代表される。以上の何れが欠けても高集積化の必須の技術であるセルファーラインゲート、多層構造、安定したMOS特性を持ることができない。また、LSIは、基本的にはトランジスタ、ダイオード、配線、抵抗、そしてMOS形の場合は、キャパシタの基本素子から構成される。多結晶シリコンは、その中に含有させる不純物濃度により任意の抵抗値を得ることができ、たとえば、ステイックMOSメモリ構造の一つであるE-R形において負荷抵抗として用いられている。また、

多結晶シリコン中の不純物がP形の場合は、P形シリコンの仕事関数に等しく、n形の場合は、逆であり、この性質は、MOS電極に用いたときには他の材料では得られない性質である。

半導体装置に多用される多結晶シリコン膜やアモルファスシリコン膜、エピタキシャルシリコン膜等は主として化学気相成長(Chemical Vapour Deposition: CVD)法で形成される。とくに減圧CVD(low pressure CVD)は、膜形成の均一化と量産化に適しているので良く利用されている。

減圧化学気相成長法により形成した多結晶シリコン膜、アモルファスシリコン膜、エピタキシャルシリコン膜の中で多結晶シリコン膜は主としてゲート電極材料、および配線材料として使われるが、これら材料は、混入される不純物により電気的特性が大きな影響を受ける。特にEPROM(Electrical Programmable Read Only memory)ではフローティングゲートとして多結晶シリコン膜を用い、多結晶シリコン上の絶縁膜として、多

結晶シリコン熱酸化膜を用いている。多結晶シリコン熱酸化膜の絶縁特性も多結晶シリコン中に混入した不純物により劣化する。以下に従来法による多結晶シリコン膜の形成法と多結晶シリコン熱酸化膜形成法について述べる。

従来より用いられている多結晶シリコン膜形成装置には、縦型炉と横型炉がある。縦型炉には外部石英管と金属フランジ、内部石英管と金属フランジとがあり、これら石英管と金属フランジとを接合するためにゴムガスケットを用いている。横型炉でも石英管と金属フランジを接合するためにゴムガスケットを用いている。ゴムガスケットとしては、フッ素系ゴム、またはシリコンゴムを用いている。従来は、ゴムガスケット付近の金属部を水冷することにより冷却し、接合部が高温にならないようにして保護している。従来のゴムガスケット部の拡大図を第7図に示す。図のように、石英管1と、水冷管13で冷却されている金属フランジ4は、ゴムガスケット3でシールされている。しかし、ゴムガスケットの熱伝導が悪いため、石

英管部と接合するゴムガスケット部は冷却されにくい。縦型炉の場合、実際に炉内のウエハの温度を500℃から、650℃にして多結晶シリコン膜を成膜すると、ゴムガスケット3の温度は、100℃以上になる。特にウエハの出し入れ時には、ゴムガスケット3が高温のガスに晒されるため、冷却効果が認められなくなる。フッ素系ゴム、またはシリコンゴムでも100℃以上の温度では一酸化炭素(CO)、二酸化炭素(CO₂)、および炭化水素ガスが放出される。したがって、ガスケット部も温度上昇すると、ゴムガスケット3から炭素を含むガスが放出され、成膜した多結晶シリコン中に炭素が混入してしまう。実際にフッ素系ゴムをガスケットとして用い炉内を630℃に保ち、多結晶シリコン膜を形成した場合、ゴムガスケット部の温度が成膜中に100℃に上昇する。そのとき、多結晶シリコン膜中に $1 \times 10^{17} (\text{cm}^{-3})$ の炭素が混入することになる。

次に従来法により形成した多結晶シリコン膜を形成した場合の多結晶シリコン上の熱酸化膜の形

成法について第8図を用いて説明する。第8図(a)に示すように、シリコン基板101上設けたシリコン酸化膜102の上に多結晶シリコン膜103を減圧気相成長法で、500℃から650℃の温度でシラン、またはジシランの熱分解により形成する。従来法で多結晶シリコン膜を堆積した場合、多結晶シリコン13中には $5 \times 10^{17} (\text{cm}^{-3})$ 以上の炭素が混入している。また堆積後の多結晶シリコン粒径は0.05μmから0.1μmである。その後、リン、またはヒ素、またはホウ素を熱拡散、またはイオン注入により多結晶シリコン中にドープする。リンを熱拡散する場合は800℃から1000℃の温度で行い、イオン注入でリン、またはヒ素を添加する場合はイオン注入後、800℃から1000℃の熱処理を行う。リン、またはヒ素を添加後800℃から1000℃の熱処理を施すと多結晶シリコン粒径は0.1μmから1.0μmになる。第8図(b)に示すように粒径成長と同時に、堆積時に混入した炭素が粒界に集まりシリコンカーバイド(SiC)104が形成される。その後、800℃から1100℃の温度で乾燥酸素、または水蒸気、

または塩酸を含む酸素雰囲気で、多結晶シリコン103を熱酸化することによりシリコン酸化膜105を形成する。ところが、シリコンカーバイド104の酸化速度は多結晶シリコン103の酸化速度の10分の1以下と小さいため、第8図(c)に示すようにシリコンカーバイド104上のシリコン酸化膜厚は多結晶シリコン上のシリコン酸化膜に比較してかなり薄くなる。続いて、第8図(d)に示すようにシリコン酸化膜105上に多結晶シリコン106、またはアルミニウムの電極を形成して、たとえば、EEPROM用のキャパシタを形成する。

第8図に示す従来法で形成した場合、シリコンカーバイド104上にシリコン酸化膜105が局所的に薄くなるために、局所的に電界集中が起るなどの原因で、多結晶シリコン酸化膜105の絶縁破壊耐圧は低くなる。

(発明が解決しようとする課題)

以上述べたように、従来の半導体製造装置を用いて形成した多結晶シリコン膜上に形成した熱酸化膜を用いる半導体装置においてはリーク電流

が増大するなどの電気的特性が著しく低下する問題が生じている。本発明は上述した事情に基づいてなされたものであり、ガスケット部を有効に冷却する手段を具えた半導体製造装置およびこの製造装置により形成した半導体装置を提供することを目的とする。

【発明の構成】

(課題を解決するための手段)

本発明の第1の発明は、耐熱性材料の容器内で原料ガスを加熱分解して試料に半導体膜を形成する半導体製造装置に関し、前記半導体膜堆積中および前記半導体膜が堆積される前記試料を前記半導体製造装置に出し入れする際に前記耐熱性材料の容器と接合するガスケット部の温度が低下するよう、前記耐熱性材料の容器のガスケット部周辺部分に放熱手段を設けることを特徴とし、第2の発明は、請求項1に記載の半導体製造装置を用いて炭素濃度が $10^{17}/cm^3$ 以下の半導体膜を形成することを特徴としている。

(作用)

石英管に放熱手段を設けることによって石英管を伝わる熱がゴムガスケット部に達せず、この部分への冷却が効果的に行われる所以、この部分の温度を100°C以下に保つことが出来、形成される半導体膜中の濃度を $10^{17}/cm^3$ 以下にすることができる。

(実施例)

以下、本発明の一実施例を図を参照して説明する。

実施例1

第1図は、本発明の減圧状態で半導体膜を形成する半導体製造装置、すなわち、減圧CVD装置の縦型炉の断面図、第3図は、この装置のガスケット部を拡大した要部断面図である。

炉は、外部石英管1とその中に配置された内部石英管2とを含み、ウエハ5群を収容した石英ポート6は、内部石英管2の内に置かれ、金属フランジ4によって支持されている。この金属フランジ4は、外部石英管1と内部石英管2の開口端と密着しており、ゴムガスケット3によって、それ

ぞの開口端は、金属フランジ4と接合される。金属フランジ部分には、シラン、ジシランなどの反応ガスやキャリアガスを炉内に入れるガス導入管7および排気口8が設けられている。外部石英管1の外周には、ヒータ9が設けられており、炉内反応部を加熱する。ヒータ9は、高周波でも良いし、赤外ランプあるいは抵抗加熱であってもよい。本発明の特徴は、第3図に示されるガスケット部にある。図に示す外部石英管1の開口部は、石英管1のヘリの部分が金属フランジ4と接触しており、シリコンゴムあるいはフッ素ゴムなどからなるゴムガスケット3で両者は接合されている。このヘリと外部石英管1の胴体部分境界はテーパ状12になっている。従来は、第7図に示すように両部分は直角に交っているにすぎないが、テーパを設けることによって、石英管内部のヒータ9からの熱輻射が直接ガスケット部に当たらず途中の空間に放散するので、ゴムガスケットはさほど加熱されず、100°Cを越えるような温度上昇は認められない。この装置では、炉心の反応温度が630

てでもゴムガスケット3の温度は70℃にすぎなかった。このときに形成されるウエハ5上の多結晶シリコン膜のカーボン濃度は $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以下であった。金属フランジ4中に水冷パイプ13を通しては、本発明においても、第7図に示す従来のものと同じであるが、その効果は、石英管側には及ばない。この装置と第7図に示す従来装置を用いて、ガスケット部の温度とそのとき得られるシリコン膜中のカーボン量の関係を調べた。シリコン膜は、630℃でウエハ上に堆積した多結晶シリコン膜を選び、カーボン濃度は

SIMS(Secondary Ion Mass Spectroscopy)分析で調べ、その結果を第4図に示す。図に示すとおり、温度が上昇するにつれて多結晶シリコン膜のカーボン濃度は次第に高くなる。本発明のテーパ12のある装置を用いると前述のように100℃以下になり、したがって、カーボン濃度も顕著に減少する。

実施例2

つぎに、第2図を参照して実施例2を説明する。

次にゴムガスケット部の温度による多結晶シリコン酸化膜耐圧を確認する実験を進め、多結晶シリコン中カーボン濃度と多結晶シリコン酸化膜耐圧の関係を調べた。実験に用いた多結晶シリコン酸化膜は以下の方法で形成した。上記のように630℃の温度でシランの熱分解により4000Å厚の多結晶シリコン膜をウエハのシリコン酸化膜上に得た。多結晶シリコン膜形成時に冷却手段を変えるなどしてゴムガスケット3の温度を変えて、多結晶シリコン膜中に含まれるカーボン量を制御した。次にオキシ塩化リンをソースとする雰囲気から、リンを多結晶シリコン中に900℃60分間拡散して、多結晶シリコン中のリン濃度が $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ になるようにした。その後、1000℃20%にアルゴンガスにより希釈した乾燥酸素雰囲気中で200Å厚の多結晶シリコン酸化膜を形成した。統一して多結晶シリコン膜のゲートを上部に形成しキャパシタを作成した。そして、この酸化膜の絶縁破壊耐圧を測定し、その結果を第6図に示す。縦軸は頻度、横軸は絶縁破壊耐圧(MV/cm)を示

第2図は、本発明の他の半導体製造装置であり、横型炉を有している。

石英管1は、横方向に配置されている。ガス導入管7は、石英管1の開口部を封止する金属フランジ4に取付けられている。金属フランジ4は、ゴムガスケット3によって石英管1開口部のヘリに接合される。図に示されていないが、金属フランジ4は他の例と同様に水冷されている。石英管1の開口部と反対側には排気口8が形成されており、石英管との接合部にもガスケット3が施されている。石英管中央には、石英ポート6が有り、その中にウエハ5群が立設されている。この中央部には、抵抗加熱などのヒータ9が石英管1を取り囲むように施設されている。この開口部近くの石英管1の胴体周囲にフィン10を複数立設した。このフィン10の存在によって中央部の熱は石英管からにげ、多結晶シリコン膜を630℃で形成したにもかかわらず、ゴムガスケット3は100℃以上には上昇せず、したがって、シリコン膜へのカーボンの混入も少かった。

している。白ぬきのAは、キャパシタ面積 10 mm^2 、酸化膜厚 $T_{ox} = 400.1 \text{ Å}$ 、カーボン濃度 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の条件による絶縁破壊耐圧を示し、Bはキャパシタ面積 10 mm^2 、酸化膜厚 $T_{ox} = 394.2 \text{ Å}$ 、カーボン濃度 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の条件による絶縁破壊耐圧を示している。図から、Aは前記耐圧が3, 3.5 MV/cmに集中し、Bは7.5, 8, 8.5 MV/cmに集中しており、BはAより7 MV/cm以上平均絶縁破壊耐圧が高くなっている。

実施例3

つぎに、第5図(a)～(c)を参照して実施例3を説明する。図は、いずれも放熱手段の変形例を示しており、縦型炉、横型炉いずれにも適用可能である。

第5図(a)は、第2図と同様にゴムガスケット付近の石英管1に石英フィン10を取付けている。中央の反応部分からの熱は石英管を伝わって来るが、この熱はフィン10から放出され、ガスケット部まで達することは少くなる。さらに、石英フィン10に空気または不活性ガス11を吹きつけて冷却

する。したがって、放熱効果はさらに向上する。当然、金属フランジ4も水冷13されているので、これらの効果も合せて、炉中心の反応部分が630℃にもかかわらず、ガスケット部は65℃になっている。第5図(b)は、テーパ12上にさらにフィン10を設けているので放熱効果は単独のものより向上している。第5図(c)は、テーパが外側へ直角に飛び出した形状を有しているので、放熱面積が広くなりその効果も増大する。

以上、多結晶シリコン膜の炭素濃度が 10^{17} cm^{-3} を越えると急にその特性が不安定になっていく。とくに、この多結晶シリコン膜の酸化膜は、絶縁破壊耐圧が著しく低下する。そして、この炭素の多結晶シリコン膜への混入はゴムガスケットの温度上昇によるガス放出に原因が認められる。このゴムガスケット3にフッ素ゴムやシリコンゴムを用いた場合温度上昇が100℃を越えなければ炭素濃度を 10^{17} cm^{-3} 以下に維持することがわかった。

詳細に検討した結果、以上の実験例では、次のようにしても良い事が分かった。

造装置の断面図、第2図は同じく実施例2に示す半導体製造装置の断面図、第3図は第1図の製造装置の要部断面図、第4図は多結晶シリコン膜の炭素濃度とガスケット部温度との関係を示す特性図、第5図(a)～(c)は実施例3の装置の要部断面図、第6図は本発明により得られた多結晶シリコン膜を酸化して得た酸化膜の絶縁破壊耐圧特性図、第7図は従来の半導体製造装置の要部断面図、第8図(a)～(d)は従来の半導体装置の製造方法を説明する工程断面図である。

- 1…外側石英管、 2…内側石英管、
- 3…ゴムガスケット、 4…金属フランジ、
- 5…試料(ウエハ)、 6…石英ポート、
- 7…ガス導入管、 8…排気口、
- 9…ヒータ、 10…石英フィン、
- 11…空気または不活性ガス、
- 12…石英テーパ部、 13…冷却水、
- 101…シリコン基板、 102…絶縁膜(SiO_2)、
- 103…多結晶シリコン、
- 104…シリコンカーバイド、 105…酸化膜、

①石英管に代えて、シリコンを含む耐熱性材料、例えばシリコンカーバイド等の容器を用いた装置に対しても本発明は適用できる。

②減圧CVD装置以外の膜堆積装置例えば常圧CVD装置にも適用できる。

③放熱手段は容器に取り付けたフィン等に限るものではなく試料を入れた石英管内に赤外線が伝播して発生する輻射熱をカットする構成にすれば足りるのであって、例えば石英管の全部又は一部を赤外線が通りにくい材料に変更したり、或は、管の一部に赤外線を乱反射させる溝や折り曲げ部を設けても良い。

【発明の効果】

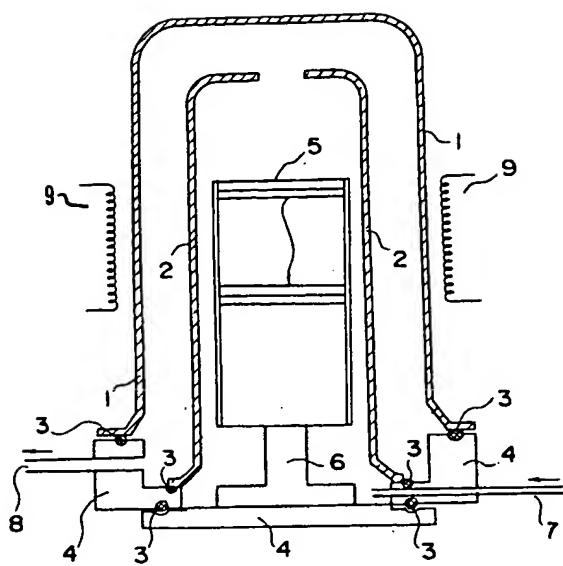
本発明により、成膜中に炭素の混入が著しく減少するので、形成されるシリコン膜など半導体膜の炭素の存在が少くなり、このシリコン膜を熱酸化したときにできる多結晶酸化膜の絶縁破壊耐圧を格段に高くすることが可能になる。

4. 図面の簡単な説明

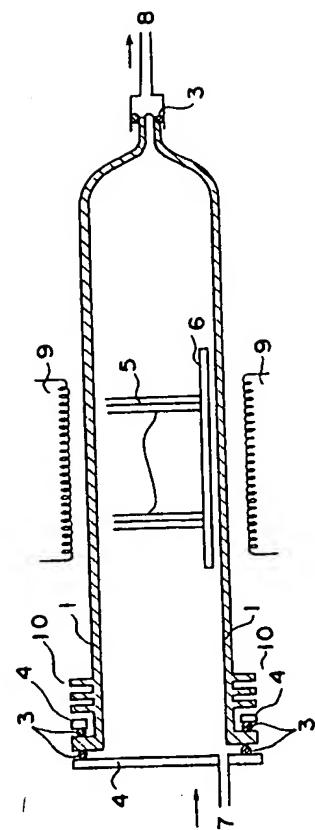
第1図は本発明の一実施例1に示す半導体製

106…電極、

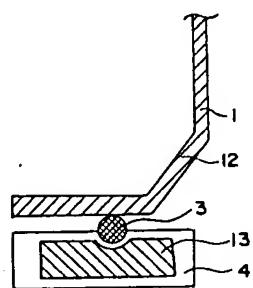
代理人 井理士 猪股祥晃(ほか1名)



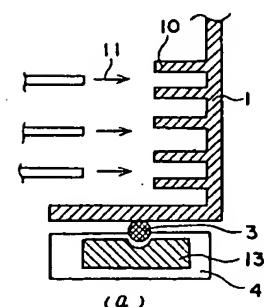
第 1 図



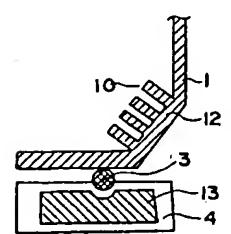
第 2 図



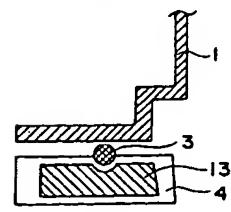
第 3 図



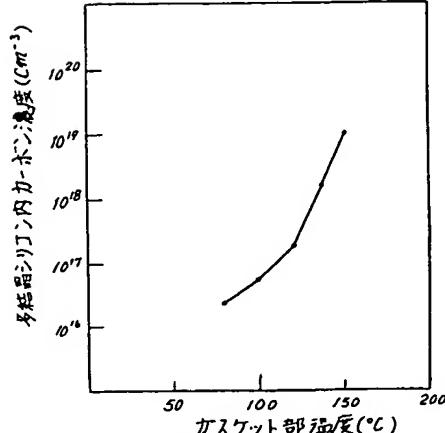
(a)



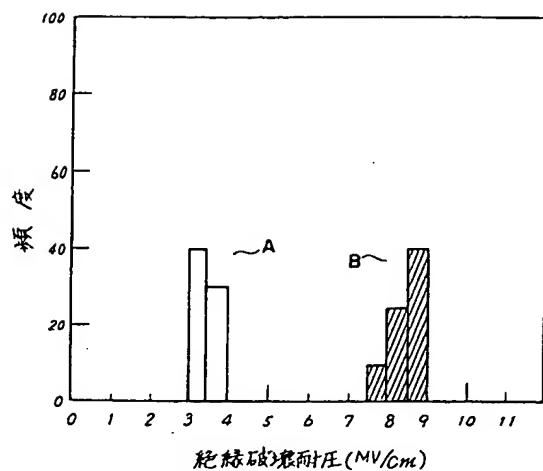
(b)



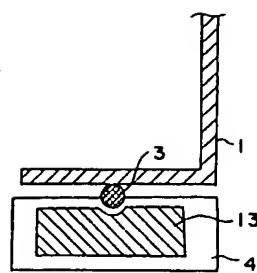
(c)



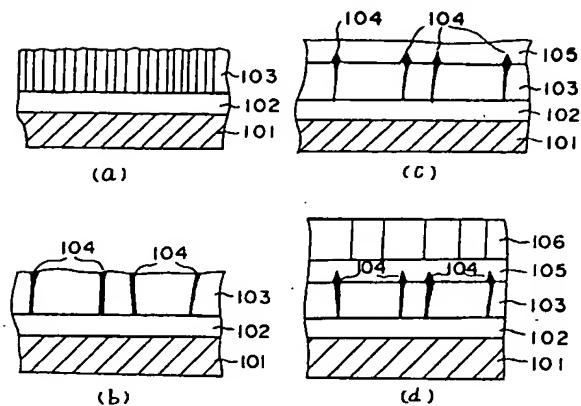
第 4 図



第 6 図



第 7 図



第 8 図